



Hvordan sikre god vannkvalitet helt frem til forbruger? - Trusler og løsninger

Arvin, Erik

Publication date:
2016

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Arvin, E. (Author). (2016). Hvordan sikre god vannkvalitet helt frem til forbruger? - Trusler og løsninger. Sound/Visual production (digital), DTU Environment.

General rights

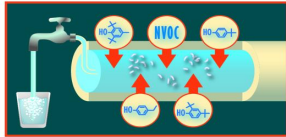
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Hvordan sikre god vannkvalitet helt frem til forbruker? – Trusler og løsninger

Prof. Erik Arvin, DTU Miljø



Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



I samarbejde med kolleger:

- Hans-Jørgen Albrechtsen
- Daniella Brocca
- Martin Denberg
- Ole Hassager
- Hans-Christian Holten Lützhøft
- Hans Mosbæk
- Michael Emil Olsson
- Zuzana Procházková
- Sune Thyge Ryssel
- Christopher Kevin Waul

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Indhold

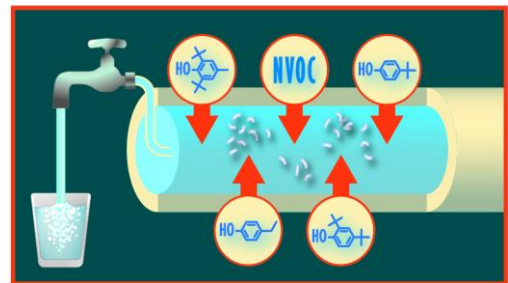
- Baggrund
- Additiver i plast
- Undersøgelser over migration fra plastrør
- Egenskaber af migrationsstoffer
- Trusler
- Løsninger
- Konklusioner
- Spørgsmål

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Migration fra plast

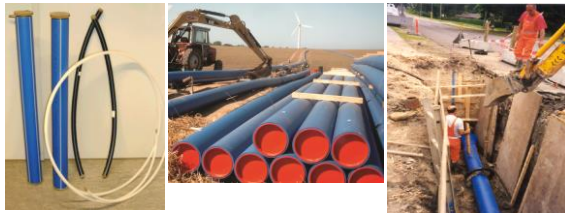


Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Næsten alle nye vandrør i Danmark er polyethylenrør (PE)

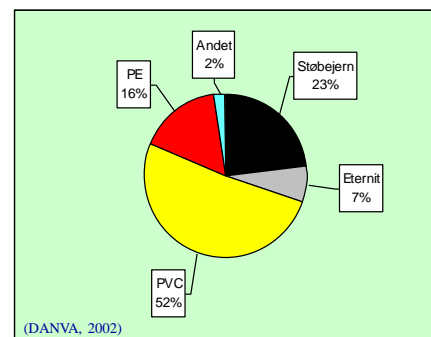


Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Fordeling af ledningsmaterialer, DK, 2002



Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



*Guideline quality of materials and chemicals for drinking water.
Min. of Housing
94-01

- Initiators
- Catalysts
- Polymerization control agents
- Emulsifiers
- Emulsion stabilizers
- Stabilizers and antioxidants
- Blowing agents
- Lubricants
- Antistatics
- UV-absorbers/light stabilizers
- Plasticizers
- Crosslinkers
- Dyes and pigments
- "Other additives"

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Funktion	Chemik. name	CAS nr.	TDI (mg/kg/dag)	Molverd (g/mol)	Hypoglyc avendst 1	Avendst mængde, %	Eksempler på hønsler på danske navne	
Stabilisator	Tetralin(methylstyren 3,5-di-tert-butyl-4- hydroxy hydroxycinnamyl)ethanol	6863-19-9	-	1178	x	0.15-0.2	Irganox 1009	
	Octadecyl 3,3,5-tri-tert-butyl-4- hydroxyhydroxyphenylacetate	2082-79-3	0.1	531	-	<0.1	Irganox 1076	
	1,5-bis(2-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) 3,5-bis(methyl-2,4,6-tri-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)benzene	1790-70-2	1	775	x	0.5	Irganox 1330	
	2,2'-azobis[3-(3-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propane]	70331-94-1	10	988	x	0.2	NOBUX-UDDB	
	Tri(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite. Phenol adduct of succinic + 2-(2-tert-butyl-4- hydroxy-2,4,6-terazenoxy)perisida copolymer	31570-04-4 64547-77-0	1 0.5	647 3,100-4,000	x	0.1-0.2 0.2-0.3	Irganox 168	
	1-Propen, 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-, polymer med 1,1-difluorethen	9011-17-0	-	>7,000	-	0.01		
	Ethylvinyl-vinylacet copolymer	-	-	-	-	0.5		
	Pheno diamine / polyethylenethers	90900-38-7	-	-	-	0.01		
	Phthalocyanine(2-methyl-2-propyl-3-methyl(2,2,2,2,4,4,4,4-octamethyl-4-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylic acid))	48325-14-5	-	-	-	0.0118		
	2,4,7,8-tetra-3-tert-butyl-4-methylphenyl(5- chloro-2,6-bis(2,4,6-tri-tert-butyl-4- hydroxyphenyl)propane)	3896-11-6	0.1	326	-	0.25	Chinomox 81	
	Phenylacetate (cis-1,2-propylenepropyl)	06-11-9003	-	-	-	0.0007		
	Polydimethylsiloxane	9016-00-6	-	6,800	-	0.0013		
	Polydimethylsiloxanes	9002-84-0	-	-	-	0.0013		
	Hjælpemiddel	Calcium stearat	1592-23-0	>1	607	x	0.1-0.2	
		Zink stearat	557-05-1	>1	632	x	0.1-0.2	
Siliciumdioxid, amorft		112945-52-5	-	67	-	Op til 25		
Titanium dioxid		13463-67-7	-	-	-	<0.5		
Aluminium oxid		1344-28-1	1	102	x	0.0044		
Vitaminsuccinat af fedtsyren C16-C18		108-05-5	0.2	-	-	0.5		
Hjælpemiddel	Polymethylsiloxyl	85251-71-4	-	-	-	max 0.15		
	Calciumcarboxat (C6-C7)	2522-68-3	-	5	-	0.025		
	Carbon Black	1333-86-4	-	-	x	Op til 2.5		
Farvestof	Kobber phthalocyanin	147-14-4	-	-	x	Op til 2.5		
	Ultramarine Blue	25455-57-5	-	-	-	Op til 2.5		

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Milis



The image displays four chemical structures of Irganox antioxidants:

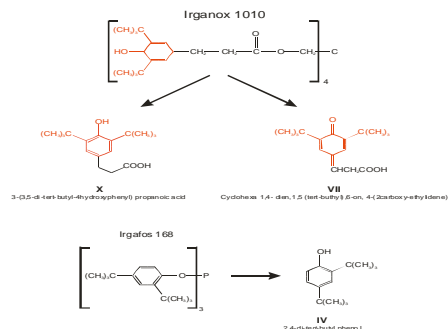
- Irganox 1010**: A bisphenol A derivative with two long aliphatic chains, each terminated by a hydroxyl group.
- Irganox 1076**: A bisphenol A derivative with two long aliphatic chains, each terminated by a hydroxyl group.
- Irganox 1330**: A bisphenol A derivative with two long aliphatic chains, each terminated by a hydroxyl group.
- Irganox 168**: A bisphenol A derivative with two long aliphatic chains, each terminated by a hydroxyl group.

Tekna Trondheim 8. januar 2016

DTU Miljø



Vandpanelet, 2004



Tekna Trondheim 8. januar 2016

DTU Miljø



- **Additiver**
- **Nedbrydningsprodukter**
 - fra reaktioner inde i plasten (antioxidanter, mv.)
 - dannet under ekstruderingen (termisk nedbrydning)

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Mere end 100 kemiske forbindelser er påvist i drikkevand i kontakt med PE:

- Alkanes
- Alkenes
- Aromatic hydrocarbons
- Alcohols
- Aldehydes
- Cyclohexanes
- Esters
- Ethers
- Ketones
- Organic acids
- Peroxides
- Phenols
- Phthalates
- Quinones
- Terpenoids



Anselme et al. (1985).
Can polyethylene pipes impart odors in drinking water?
Env. Techn. Letters. 6, 477-488

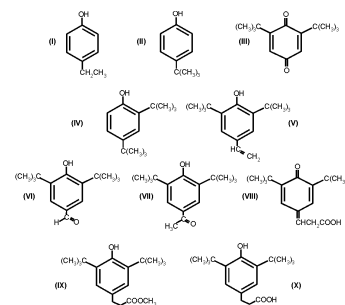
- Alkyl-naphthalen
- 4-ethyl-2,5-di-tert-butyl-phenol
- 4-methyl-2,6-di-tert-butylquinone
- Alkylthiophen
- Aldehyder
- 2,2,4-trimethyl-pentan
- 1,3-diol-di-isobutyrat
- Tributyl-phosphat
- Phthalater

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Organiske stoffer fundet i vandekstrakt fra PE-rør



Brocca, D., Arvin, E. & Mosbæk, H.
Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water.
Water Research, 2002, 36, 3675-3680.

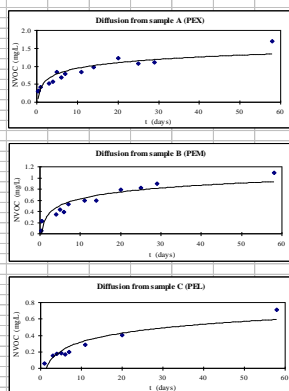
(I) 4-ethylphenol (P)
(II) 4-tert-butylphenol (P)
(III) 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone (P)
(IV) 2,4-di-tert-butylphenol (p)
(V) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-styrene (T)
(VI) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzaldehyde (P)
(VII) 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-acetophenone (P)
(VIII) Cyclohexa-1,4-dien, 1,5-bis(tert-butyl)-, 6-on, 4-(2-carboxy-ethylidene) (T)
(IX) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy) methyl propanoate (P)
(X) 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy) propanoic acid (P)

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Afgivelse af NVOC fra plastrør. (Brocca og Arvin, upubl.)



Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Stoffer identificerede i PEX-a rør

- 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinon: 8-27 mg/kg PE
- 2,4-di-tert-butyl-phenol: 1-16 mg/kg PE
- Irganox 1076: 1-6 g/kg
- Inhomogen fordeling i rør!

Denberg, M., Mosbæk, H., Hassager, O., Arvin, E. (2009).
Determination of the concentration profile and homogeneity of antioxidants and degradation products in a cross-linked polyethylene type A (PEXa) pipe. Polymer Testing. 28. 378-385.

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Skjevraak et al. (2003). Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water.
Water Research 37, 1912-1920

- Phenoler, estre, aldehyder, ketoner, terpenoider og aromatiske hydrocarboner
- Koncentrationsniveauer, total VOC: 1-8 µg/L
- MTBE afgivet fra PEX-rør
- Væsentlig lugt (TON)
- Meget ringe afsmitning fra PVC

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Skjevraak et al. (2003). Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water.
Water Research 37, 1912-1920

Tabel 3: Koncentrationen af 2,4-di-tert-butyl-phenol (2,4-DTBP) i eluatet fra udvasknings test af 7 forskellige HDPE-rør.

Rør nr.	Test 1	Test 2	Test 3	Total
	µg/l			
1	1,95	1,32	1,57	4,84
2	0,14	0,06	0,04	0,24
3	0,63	0,94	0,58	2,15
4	0,06	0,04	0,02	0,12
5	5,00	4,80	4,20	14,00
6	0,70	0,61	0,91	2,22
7	1,60	1,92	2,47	5,99

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Max. koncentrationer (µg/l) – PE rør
Målinger i felt (HOFOR, 230 stk, 2004-2011) og i migrationstest

Nr.	Stof	Felt max	Mig. test max	Max. test DANVA	Max test MS/DK
1	2,4-DTBP	0.3	3.1	5	20
2	2,6-DTBBQ	1.2	0.45	5	20
3	3-(3,5-DTB-4-HP)MP	0.09	1.4	1	1
4	3,5-DTB-4-HBA	0.15	0.62	1	1
5	3,5-DTB-4-HAP	0.27	0.47	2	20
6	7,9-DTB-1-OS(4,5)-D-6,9D-2,8-D	0.58	0.09	1	1
7	5-M-2-H	0.42	0.11	1	10
8	4-EP	-	< 0.05	0.5	-
9	4-TBP	3.7	0.34	0.5	-
10	3,5-DTB-4-HS	-	0.24	0.5	-
11	4-M-2,5-DTBP (BHT)	0.75	< 0.05	0.5	-

Målinger fra detektionsgrænse, ca. 0.05 µg/l, til max. koncentration



Max. koncentrationer (µg/l) – PEX rør
Målinger i felt og i migrationstest (DK & NO målinger)

Nr.	Stof	Felt max	Mig. test max	Max. test DANVA	Max test MS/DK
1	2,4-DTBP	<0.05	16	5	20
2	2,6-DTBBQ	5.6	12	5	20
3	3-(3,5-DTB-4-HP)MP	<0.05	1.6	1	1
4	3,5-DTB-4-HBA	0.72	1.5	1	1
5	3,5-DTB-4-HAP	<0.05	0.5	2	20
6	7,9-DTB-1-OS(4,5)-D-6,9D-2,8-D	0.09	33	1	1
7	5-M-2-H	<0.05	16	1	10
8	4-EP	0.05	<0.05	0.5	-
9	4-TBP	0.05	<0.05	0.5	-
10	3,5-DTB-4-HS	0.05	<0.05	0.5	-
11	4-M-2,5-DTBP (BHT)	0.2	<0.05	0.5	-

Målinger fra detektionsgrænse, ca. 0.05 µg/l, til max. koncentration



Hvor stor en del af de afgivne stoffer fra PE rør kan vi identificere?

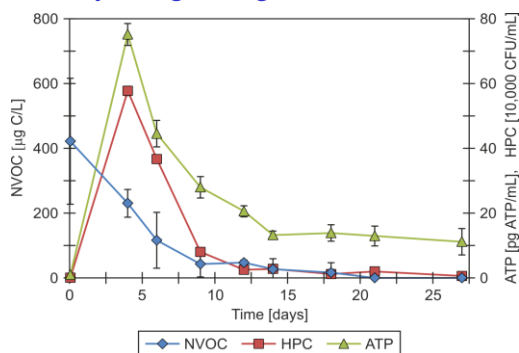
- Ca. 2% af NVOC!
- Hvad er de resterende 98%??

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Nedbrydning af organisk stof fra PEX



Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Nedbrydning af ”plastphenoler”

14 dage, drikkevand, 20 gr. C i mørke.

- Abiotisk, kemisk nedbrydning: 14-33%
- Biotisk: abiotisk & mikrobiologisk: 5-38%
- Mikrobiologisk: ”ringe”
- Generelt begrænset nedbrydelighed!
- Forbehold: mangler studier med biofilm

Ryssel, T.R., Arvin, E., Lützhøft, H.-C. H., Olsson, M.E., Procházková, Z., Albrechtsen, H.J. (2015). Degradation of specific aromatic compounds migrating from PEX pipes into drinking water. Water Research. 81, 269-278.

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Toksicitet af ”plastphenoler”

- Ingen eksperimentelle bestemmelser
- Kun QSAR beregninger.
Ingen sundhedsproblemer med kendte koncentrationer.
- ”Plastphenolerne” er bioakkumulerende eller tæt på: log Kow >= 4
- Meget ringe viden om toksicitet, da kun ca. 2% af stofferne er identificerede

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Migration fra PE/PEX - Sammenfatning

- PE rør afgiver en lang række kemiske forbindelser til drikkevand, bl.a. phenoler, normalt i koncentrationer $< 1 \mu\text{g/l}$
- "Plastphenolerne" er påvist i ledningsnet og ved migrationstest
- Kun ca. 2% er identificerede
- "Plastphenolerne" nedbrydes ikke let
- Mangelfuld viden om stofferne toksicitet
- "Plastphenolerne" er bioakkumulerende eller tæt på
- PE rør afgiver stoffer i mange år, op til 50-100 år?

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø

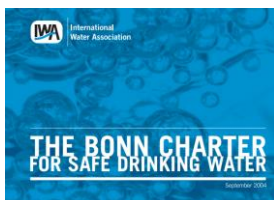


Trusler

- Rent vand?
- Sundhed?
- Æstetik – lugt & smag
- Miste forbrugernes tillid til at:
"Vi leverer vand af høj kvalitet"

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



"Good safe drinking water that has the trust of consumers"

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Løsninger?

- Loft over migration fra PE rør til drikkevand !!!

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Uddrag af danske krav til godkendelse

Bekendtgørelse om udstedelse af godkendelser for byggevarer i kontakt med drikkevand. J. Nr. 3011/3033-0172. Dato: 23.10.2014. Bilag 1. Skema 1.

- Farve, Turbiditet, Smag & Lugt:
Ingen ændringer i forhold til blindprøve
- TOC (VOC + NVOC): $< 0,3 \text{ mg/l}$ og $< 1 \text{ mg/m}^2/\text{dag}$
for rør > 2 meter
- NVOC: $< 1,5 \text{ mg/l}$ og $< 15 \text{ mg/m}^2/\text{dag}$
for rør < 2 meter
- X { Phenoler: Ingen påvisning af summen af phenoler i 1. og 3. ekstraktion (DS 281:1975)
- X { Andre stoffer: $< 10\%$ af differensen mellem kvalitetskravet til drikkevand ved indgang til ejendom og taphane
- X: (DS 281:1975) er irrelevant og sidste krav ulogisk!

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Løsninger, fortsat

- Migrationstest - med tilhørende grænseværdier - ved køb af rør:
 - DANVA: <http://www.danva.dk/Medlemmer/Udbudsparadigmer.aspx>
 - HOFOR: <http://www.hofor-tekniskdesign.dk/wp-content/uploads/2013/11/Materialer-Vandledningsnettet-v1-PDF.pdf>
- Afklaring af de ~ 98% uidentificerede stoffer, deres egenskaber, og grænseværdier i drikkevand
- **Åbenhed** omkring fordelene ved PE/PEX og hvordan man håndterer potentielle ulemper.

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Konklusioner

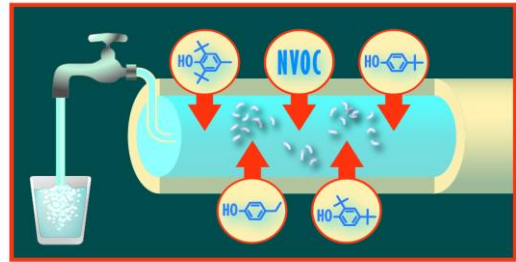
- PE-rør i drikkevandsledninger afgiver en lang række organiske stoffer, bl.a. ”plastphenoler” og lugt- og smagsstoffer.
- Generelt ringe viden om stoffernes identitet og egenskaber.
- Den nuværende viden maner til forsigtighed samt regulering i forbindelse med køb af PE/PEX rør.

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø



Tak for opmærksomheden!



Kontaktinformation:
Erik Arvin, DTU Miljø
Miljøvej, Bygning 113, 2800 Kgs. Lyngby
+4540628153; erar@env.dtu.dk

Tekna, Trondheim, 8. januar 2016

DTU Miljø

